

**ORIENTED ACRYLIC HOTMELTS DOLLAR I()****Patent number:** WO0202709**Publication date:** 2002-01-10**Inventor:** BARGMANN RENKE (DE); HUSEMANN MARC (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)**Applicant:** TESA AG (DE); BARGMANN RENKE (DE); HUSEMANN MARC (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)**Classification:**- **international:** C09J133/00; C09J7/00- **european:** C09J7/02F2D; C09J133/06**Application number:** WO2001EP06682 20010613**Priority number(s):** DE20001031868 20000630; DE20001034069 20000713**Also published as:**

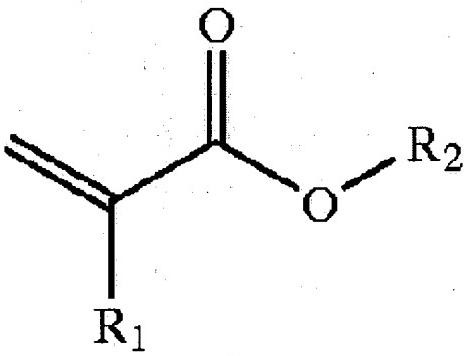
- WO0202709 (A1)
- WO0202709 (A1)
- US2004038061 (A1)
- DE10034069 (A1)
- EP1299493 (B1)

**Cited documents:**

- US5866249
- XP004175818

**Report a data error here****Abstract of WO0202709**

The invention relates to an adhesive material obtained by means of radical polymerisation. Said adhesive material is characterised in that it comprises at least 65 wt % of at least one acrylic monomer from the group of compounds of the following formula (I), wherein R<sub>1</sub> represents H or CH<sub>3</sub> and the radical R<sub>2</sub> represents H or CH<sub>3</sub> or is selected from the group of branched or non-branched, saturated alkyl groups comprising 2-20 carbon atoms. The average molecular weight of said adhesive material is, at least 650.000. The adhesive material is applied to a support and has a preferred direction. The measured refraction index nMD of the preferred direction is greater than the measured refraction index nCD of a preferred vertical direction. The difference DELTA n=nMD-nCD amounts to at least, 1.10<-5>.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

**BERICHTIGTE FASSUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Januar 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2002/002709 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09J 133/00, (74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstrasse 7/00 24, 20253 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2001/006682 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Juni 2001 (13.06.2001)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten  
Fassung: 5. August 2004

(30) Angaben zur Priorität:  
100 31 868.1 30. Juni 2000 (30.06.2000) DE  
100 34 069.5 13. Juli 2000 (13.07.2000) DE

(15) Informationen zu Berichtigungen:  
siehe PCT Gazette Nr. 32/2004 vom 5. August 2004, Section II  
Frühere Berichtigung:  
siehe PCT Gazette Nr. 16/2002 vom 18. April 2002, Section II

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORIENTED ACRYLIC HOTMELTS\$!0

(54) Bezeichnung: ORIENTIERTE ACRYLATHOTMELTS

WO 2002/002709 A1

(57) Abstract: The invention relates to an adhesive material obtained by means of radical polymerisation. Said adhesive material is characterised in that it comprises at least 65 wt % of at least one acrylic monomer from the group of compounds of the following formula (I), wherein R<sub>1</sub> represents H or CH<sub>3</sub> and the radical R<sub>2</sub> represents H or CH<sub>3</sub> or is selected from the group of branched or non-branched, saturated alkyl groups comprising 2-20 carbon atoms. The average molecular weight of said adhesive material is, at least 650.000. The adhesive material is applied to a support and has a preferred direction. The measured refraction index n<sub>MD</sub> of the preferred direction is greater than the measured refraction index n<sub>CD</sub> of a preferred vertical direction. The difference Δn=n<sub>MD</sub>-n<sub>CD</sub> amounts to at least, 1.10<sup>-5</sup>.

(57) Zusammenfassung: Haftklebemasse, erhältlich durch radikalische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemasse zu mindestens Gew.-65% auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert: wobei R<sub>1</sub>=H oder CH<sub>3</sub> ist und der Rest R<sub>2</sub>=H oder CH<sub>3</sub> ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2-20 Kohlenstoffatomen; das mittlere Molekulargewicht der Haftklebemasse mindestens 650.000 beträgt, die auf einen Träger aufgetragene Haftklebemasse eine Vorzugsrichtung besitzt, wobei der in Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex n<sub>MD</sub> grösser ist als der in einer Richtung senkrecht zur Vorzugrichtung gemessene Brechungsindex n<sub>CD</sub>, und wobei die Differenz Δn=n<sub>MD</sub>-n<sub>CD</sub> mindestens 1.10<sup>-5</sup> beträgt.

5

**Beschreibung****Orientierte Acrylathotmelts**

10

Die Erfindung betrifft orientierte Polyacrylathaftklebemassen mit anisotropen Eigenschaften.

Durch immer größere Umweltauflagen und Kostendruck besteht zur Zeit der Trend zur 15 Herstellung von Haftklebemassen ohne, oder nur mit geringen Mengen an Lösemittel.

Dieses Ziel kann am einfachsten durch die Heißschmelz-Technologie (Hotmelt-Technologie) verwirklicht werden. Ein weiterer Vorteil ist die Produktionszeitverkürzung. Hotmelt-Anlagen können Klebemassen bedeutend schneller auf Träger oder Trennpapier laminieren und so Zeit und Geld einsparen.

20 Die Hotmelt-Technologie stellt aber immer höhere Anforderungen an die Klebemassen. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden insbesondere Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind.

Zur Herstellung von Acrylathotmelts werden konventionell Acrylatmonomere in Lösung polymerisiert und anschließend das Lösemittel in einem Aufkonzentrationsprozeß im

25 Extruder entfernt.

Neben den Vorteilen in der Transparenz und der Witterungsstabilität müssen Acrylathaftklebemassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich Scherfestigkeit gerecht werden. Dies wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht.

30

Für die Eigenschaften von Haftklebemassen spielt auch die Orientierung der Makromoleküle eine bedeutende Rolle. Während der Herstellung, der Weiterverarbeitung oder der späteren (mechanischen) Beanspruchung von Polymeren bzw. Polymermassen kann es zu hohen Orientierungsgraden der Makromoleküle in bevorzugte Richtungen im gesamten Polymerverband kommen. Durch die Orientierung kann es zu besonderen Eigen-

35

schaften der entsprechenden Polymere kommen. Einige Beispiele für durch den Orientierungsgrad beeinflußbare Eigenschaften sind Festigkeit bzw. Steifigkeit der Polymere bzw. der daraus hergestellten Kunststoffe, thermische Leitfähigkeit, thermische Stabilität sowie anisotropes Verhalten bezüglich der Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten.

- 5 Eine wesentliche von der Orientierung der Bausteine abhängende Eigenschaft ist die Brechung des Lichtes (ausgedrückt durch den entsprechenden Brechungsindex n) bzw. die Verzögerung  $\delta$ .

Von der verfahrenstechnischen Seite bietet die Elektronenstrahlvernetzung Vorteile. So  
10 können beispielsweise durch die Vernetzung bestimmte Zustände „eingefroren“ werden.

Die Erhaltung der partiellen Orientierung in teil-kristallinen Kautschuk-Klebemassen wurde bereits in der US 5,866,249 beschrieben. Durch die anisotropen Klebeigenschaften konnten innovative Haftklebeanwendungen definiert werden.

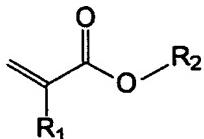
15

Aufgabe der Erfindung ist es, orientierte Polyacrylatmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine hinreichende Lebensdauer des anisotropen Zustands besitzen und welche durch ihre Orientierung günstige Eigenschaften bezüglich ihrer Verwendung als Haft-  
20 klebemasse besitzen, insbesondere bezüglich ihrer Klebeeigenschaften. Aufgabe ist es weiterhin, ein Verfahren zur Herstellung solcher Haftklebemassen anzubieten.

Gelöst wird die Aufgabe überraschend und für den Fachmann in nicht vorhersehbarer Weise durch die Haftklebemasse, wie sie im Hauptanspruch dargestellt ist. Die Unter-  
25 ansprüche betreffen bevorzugte Weiterentwicklungen dieser Haftklebemasse. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung derartiger Haftklebemassen sowie eine Verwendung hierfür beansprucht.

Der Hauptanspruch betrifft dementsprechend eine Haftklebemasse, welche durch radikali-  
30 sche Polymerisation erhältlich ist, wobei

- o die Haftklebemasse zu mindestens 65 Gew.-% auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert:



wobei  $R_1 = H$  oder  $CH_3$  ist und der Rest  $R_2 = H$  oder  $CH_3$  ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen.

- 5     • das mittlere Molekulargewicht der Haftklebemasse mindestens 650.000 beträgt,
  - die auf einen Träger aufgetragene Haftklebemasse eine Vorzugsrichtung besitzt, wobei der in Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex  $n_{MD}$  größer ist als der in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex  $n_{CD}$ , und wobei die Differenz  $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$  mindestens  $1 \cdot 10^{-5}$  beträgt,
- 10     In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der erfinderischen Haftklebemassen ist der Rest  $R_2$  gewählt aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 - 9 Kohlenstoffatomen.
- 15     Als nicht ausschließliche Beispiele für Alkylgruppe, welche für den Rest  $R_2$  in bevorzugter Weise Anwendung finden können, seien im folgenden genannt Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Lauryl-, oder Stearyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure.
  - 20     In einer weiteren sehr günstigen Ausführungsform der erfinderischen Haftklebemasse werden als Monomere Vinylverbindungen, welche funktionelle Gruppen enthalten, mit einem Anteil von 0 - 35 Gewichtsprozent eingesetzt. In diesem Sinne fallen auch Acetylverbindungen mit funktionellen Gruppen unter die Bezeichnung „Vinylverbindung“. Solche funktionelle Gruppen enthaltenden Vinylverbindungen sind Maleinsäureanhydrid, Styrol,
  - 25     Styrol-Verbindungen, Vinylacetat, (Meth)acrylamide, N-substituierte (Meth)acrylamide,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Vinylessigsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, Trichloracrylsäure, Itaconsäure, Vinylacetat, Hydroxyalkyl(meth)acrylat, aminogruppenhaltige (Meth)acrylate, hydroxygruppenhaltige (Meth)acrylate, besonders bevorzugt 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl-(meth)acrylat, und/oder 4-
  - 30     Hydroxybutyl(meth)acrylat und mit Doppelbindung funktionalisierte Fotoinitiatoren; die vorstehende Aufzählung ist nur beispielhaft und nicht abschließend.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung orientierter Acrylataftklebemassen beansprucht, welches insbesondere hervorragend geeignet ist, die erforderlichen Haftklebemassen herzustellen. Dieses Verfahren zeichnet sich durch die folgenden Schritte aus:

- 5     • Polymerisation eines Gemisches enthaltend zumindest ein Monomer auf Vinyl-,  
      Acryl- oder Methacrylbasis oder eine Kombination dieser Monomere, wobei das  
      mittlere Molekulargewicht der entstehenden Polymere oberhalb von 650.000 liegt,  
   • anschließender Extrusionsbeschichtung der Polymermasse ,  
   • anschließender Vernetzung der Polymermasse auf dem Träger durch Bestrahlung  
10                   mit Elektronenstrahlen.

Die Extrusionsbeschichtung erfolgt dabei bevorzugt durch eine Extrusionsdüse. Die verwendeten Extrusionsdüsen können aus einer der drei folgenden Kategorien stammen:  
T-Düse, Fischschwanz-Düse und Bügel-Düse. Die einzelnen Typen unterscheiden sich  
15                  durch die Gestalt ihres Fließkanals. Zur Herstellung von orientierten Acrylataftklebemassen wird besonders bevorzugt mit einer Bügeldüse auf einen Träger beschichtet, und zwar derart, daß durch eine Relativbewegung von Düse zu Träger eine Polymerschicht auf dem Träger entsteht.

Die Zeitdauer zwischen der Beschichtung und der Vernetzung ist in günstiger Weise sehr  
20                  gering, bevorzugt nicht größer als 10 s.

Durch die Ausformung des Acrylathotmelts in der Bügel-Düse sowie den Austritt aus der Düse mit einer bestimmten Filmdicke, durch die Reckung des Haftklebemassenfilms beim Übertrag auf das Trägermaterial auf eine dünnere Filmdicke und durch die anschließende Inline-Vernetzung wird die Orientierung erhalten.

25                  Für die Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung der entsprechenden Monomere derart gewählt wird, daß die resultierenden Klebemassen entsprechend D. Sałas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, Verlag VAN NOSTRAND REINHOLD, New York] haftklebende Eigenschaften besitzen. Hierfür  
30                  sollte die Glasübergangstemperatur der Acrylataftklebemasse unterhalb 25 °C liegen.

Die freie radikalische Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungs-

mittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder

- 5 n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethyketon), Siedegrenzenbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt die dem Fachmann zu diesem Zwecke bekannten Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Bei der Polymerisation können weitere Regler zur Molekulargewichtssenkung und Verringerung der Polydispersität eingesetzt werden. Als sogenannte Polymerisationsregler können beispielsweise Alkohole und Ether verwendet werden. Das Molekulargewicht der Acrylathafklebemassen liegt vorteilhaft zwischen 650.000 und 2.000.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 700.000 und 15 1.000.000 g/mol.

- In einer bevorzugten Vorgehensweise wird die Polymerisation in Polymerisationsreaktoren durchgeführt, die im allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäß, 20 Rückflußkühler, Heizung und Kühlung versehen sind und für das Arbeiten unter Nz- Atmosphäre und Überdruck ausgerüstet sind.

- Nach der Polymerisation in Lösemittel kann das Polymerisationsmedium unter vermindertem Druck entfernt werden, wobei dieser Vorgang bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 80 bis 150 °C durchgeführt wird. Die Polymere können dann 25 in lösemittelfreiem Zustand, insbesondere als Schmelzhaftkleber, eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es auch von Vorteil, die erfindungsgemäßen Polymere in Substanz herzustellen.

- 30 Zur Herstellung der Acrylathafklebemassen können die Polymere in üblicher Weise modifiziert werden. Beispielsweise können klebrigmachende Harze, wie Terpen-, Terpenphenol-, C5-, C9-, C5/C9- Kohlenwasserstoff-, Pinen-, Inden- oder Kolophoniumharze auch in Kombination miteinander zugesetzt werden. Weiterhin können auch Weichmacher, verschiedene Füllstoffe (z.B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Mikrovollkugeln, Voll- oder Hohlglaskugeln, Kieselsäure, Silikaten, Kreide, blockierungsfreie Isocya-

nate etc.), Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel und/oder Beschleuniger als Zusätze verwendet werden. Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die Elektronenstrahlvernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.

Die reinen oder abgemischten Acrylathotmelts werden durch eine Düse mit variabler Schlitzbreite auf einen Träger beschichtet und anschließend auf dem Träger mit Elektronenstrahlen gehärtet. Als Trägermaterial sind prinzipiell BOPP, PET, Vlies, PVC, Schaum oder Trennpapiere (Glassine, HDPE, LDPE) geeignet. Die Vernetzung erfolgt im Inline-Betrieb unmittelbar nach dem Auftragen der Haftklebemasse auf den Träger.

Die Messung der Orientierung der Klebemasse kann mit einem Polarimeter, mit Infrarot-Dichroismus oder mit Röntgenstreuung erfolgen. Die Messungen zeigten, daß die Orientierung in Acrylthaftklebemassen im unvernetzten Zustand lediglich einige Tage erhalten bleibt. Das System relaxiert in der Ruhe- oder Lagerungszeit und verliert seine Vorzugsrichtung. Durch die sofortige Elektronenstrahl-Vernetzung nach der Beschichtung durch die Düse kann dieser Effekt bedeutend verstärkt werden. Die Relaxierung der orientierten Polymerketten konvergiert gegen null, und die orientierten Haftklebemassen können ohne Verlust ihrer Vorzugsrichtung über einen sehr großen Zeitraum gelagert werden.

Die Ausprägung der Orientierung innerhalb der Acrylthaftklebemassen ist sowohl von der Düsen- und Beschichtungstemperatur als auch von der Temperatur des Trägermaterials abhängig. Die besten Orientierungs-Effekte werden durch das Ablegen auf einer kalten Oberfläche erzielt. Daher sollte das Trägermaterial durch eine Walze während der Beschichtung direkt gekühlt werden. Die Kühlung der Walze kann durch einen Flüssigkeitsfilm von außen oder von innen oder durch ein kühlendes Gas erfolgen. Weiterhin sollte zur Erzielung eines hohen Orientierungsgrades die Beschichtungs- und Düsentemperatur herabgesetzt werden. Der Grad der Orientierung ist durch die Düsentypen frei einstellbar. Je dicker der Haftklebemassenfilm ist, der aus der Extrusionsdüse herausgedrückt wird, desto stärker kann die Klebemasse auf einen dünneren Haftklebemassenfilm auf dem Trägermaterial gereckt werden. Dieser Reckungsvorgang kann neben der frei einstellbaren Düsenbreite auch durch die Bahngeschwindigkeit des abnehmenden Trägermaterials frei eingestellt werden. Durch den Beschichtungsvorgang wird die Klebemasse orientiert.

Die Anisotropie kann auch nachträglich durch Streckung einer Acrylathaftklebemasse auf einem dehnbaren Träger erzeugt werden.

## 5 Experimente

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden durch Experimente beschrieben.

Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der  
10 hergestellten Haftklebemassen zu evaluieren.

### Testmethoden

#### 180° Klebkrafttest (Test A)

15 Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester oder silikonisiertem Trennpapier gecoateten Acrylathaftklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Es wurde – je nach Richtung und Reckung – Längs oder Quermuster auf der Stahlplatte verklebt. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 30 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

25 Messung der Doppelbrechung (Test B)

#### Version 1

Ein Spektralphotometer Modell Uvikon 910 wurde im Probenstrahl mit zwei gekreuzten Polaroidfiltern versehen. Orientierte Acrylate wurden zwischen zwei Objekträgern fixiert. Die Schichtdicke der orientierten Probe wurde aus Vorversuchen mittels Dickentaster  
30 ermittelt. Die derart vorbereitete Probe wurde im Meßstrahl des Spektralphotometers derart plaziert, daß ihre Orientierungsrichtung um jeweils 45° von den optischen Achsen der beiden Polaroidfilter abwich. Mittels einer zeitaufgelösten Messung wurde dann die Transmission T über die Zeit verfolgt. Aus den Transmissionsdaten wurde dann die Doppelbrechung gemäß folgender Beziehung ermittelt:

$T = \sin^2(\pi x R)$ , wobei  $R$  = Retardation.

Die Retardation  $R$  setzt sich wie folgt zusammen:

$$5 \quad R = \frac{d}{\lambda} \Delta n, \text{ wobei } d = \text{Probendicke}$$

Die Transmission setzt sich weiterhin aus  $T = \frac{I_t}{I_0}$  zusammen. Somit ergibt sich letztendlich für die Doppelbrechung

$$10 \quad \Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{T}.$$

#### Version 2

Die Messung der Doppelbrechung erfolgte mit einem Versuchsaufbau, wie er analog in der Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, Vol. 10, S. 505, 1987 als Circular-Polariskop beschrieben ist. Das ausgesendete Licht eines diodengepumpten Festkörperlasers mit der Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm wird zunächst durch ein Polaroidfilter linear polarisiert und dann unter Verwendung einer  $\lambda/4$ -Platte mit  $\lambda = 532$  nm zirkular polarisiert. Dieser derart polarisierte Laserstrahl wird sodann durch die orientierte Acrylatmasse geführt. Da Acrylatmassen hochtransparent sind, kann der Laserstrahl die Masse praktisch ungehindert passieren. Sind die Polymermoleküle der Acrylatmasse orientiert, so hat dies eine Änderung der Polarisierbarkeit der Acrylatmasse je nach Beobachtungswinkel zur Folge (Doppelbrechung). Der E-Vektor des zirkular polarisierten Laserstrahles erfährt durch diesen Effekt eine Drehung um die Fortschreitungsachse des Laserstrahles. Nach Verlassen der Probe wird der derart manipulierte Laserstrahl durch eine zweite  $\lambda/4$ -Platte mit  $\lambda = 532$  nm geführt, deren optische Achse um  $90^\circ$  von der optischen Achse der ersten  $\lambda/4$ -Platte abweicht. Nach diesem Filter schließt sich ein zweiter Polaroidfilter an, der ebenfalls um  $90^\circ$  vom ersten Polaroidfilter abweicht. Schließlich wird die Intensität des Laserstrahles mit einem Photosensor vermessen und  $\Delta n$  wie unter Version 1 beschrieben bestimmt.

Bestimmung des Gelanteils (Test C)

Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Proben-

5 gewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert bestimmt.

Messung des Zug-/Dehnungsverhalten (Test D)

Streifen der Muster mit einer Breite von mindestens 30 mm und einer Länge von 50 mm wurden zu einem Probenkörper laminiert, um mindestens eine Dicke von 0,5 mm zu

10 erreichen. Eventuelle Lufteinschlüsse sind dabei weitestgehend vermieden worden. Das erhaltene Laminat wurde auf eine Breite von exakt 20 mm geschnitten und die Streifenenden mit Papier verklebt. Die Länge des Probenstücks zwischen den Papierstreifenenden betrug dabei genau 25 cm. Die Dicke des Streifens wurde anschließend mittels eines Dicketasters auf 10 µm genau ermittelt.

15 Der so erhaltene Probenkörper wurde dann unter Zuhilfenahme einer Universalprüfmaschine (Fa. Frank) einer Zug-/Dehnungsmessung unterworfen. Die ermittelten Kräfte wurden jeweils auf den Ausgangsquerschnitt als Spannung angegeben. Die relativen Dehnungen beziehen sich auf die Ausgangslänge von 25 mm. Als Prüfgeschwindigkeiten wurden 100, 300 und 600 mm/min eingestellt.

20

Messung des Rückschrumpfes (Test E)

Parallel zur Beschichtungsrichtung des Hotmelts wurden Streifen von min. 30 mm Breite und 20 cm Länge geschnitten. Bei Masseauftragen von 130 g/m<sup>2</sup> wurden je 3 Streifen,

25 bei 50 g/m<sup>2</sup> 8 Streifen übereinander laminiert, um vergleichbare Schichtdicken zu erhalten. Der derart erhaltene Körper wurde dann auf exakt 20 m Breite geschnitten und an den jeweiligen Enden in einem Abstand von 15 cm mit Papierstreifen überklebt. Der auf diese Weise präparierte Prüfkörper wurde dann bei RT vertikal aufgehängt und die Änderung der Länge über die Zeit verfolgt, bis keine weitere Schrumpfung der Probe mehr festgestellt werden konnte. Die um den Endwert reduzierte Ausgangslänge wurde dann

30 bezogen auf die Ausgangslänge als Rückschrumpf in Prozent angegeben.

Für die Messung der Orientierung nach längerer Zeit wurden die beschichteten und orientierten Haftklebemassen über einen längeren Zeitraum als Lappenmuster gelagert und anschließend analysiert.

Herstellung der ProbenBeispiel 1

- 5 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 200 L-Reaktor wurde mit 2500 g Acrylsäure, 47,5 kg 2-Ethylhexylacrylat, und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58 °C hochgeheizt und 20 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser  
10 Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 20 g AIBN hinzugegeben. Nach 5 h und 10 h wurde mit jeweils 15 kg Aceton/Isopropanol (97:3) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Beschichtung aus Lösung auf einen mit Vorstrich versehenen Polyesterträger wurde mit einem Streichbalken auf 130 g/m<sup>2</sup> ausgestrichen, für 10 Minuten  
15 bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet, mit silikonisiertem Trennpapier abgedeckt und letztendlich mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 40 kGy und einer Beschleunigungsspannung von 230 kV bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.  
Für die Hotmeltbeschichtungen wurde das Lösungsmittel in einem Aufkonzentrations-  
20 extruder entfernt.

Beispiel 2

- Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1. Zur Polymerisation wurden 5000 g Acrylsäure, 45 kg 2-Ethylhexylacrylat und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) eingesetzt. Im weiteren  
25 Verlauf wurden die identischen Lösungsmittel- und Initiatormengen verwendet. Die Muster wurden mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

Beispiel 3

- 30 Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1. Zur Polymerisation wurden 3500 g Acrylsäure, 36,5 kg 2-Ethylhexylacrylat, 10 kg Methylacrylat und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) eingesetzt. Im weiteren Verlauf wurden die identischen Lösungsmittel- und Initiatormengen verwendet. Die Muster wurden mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

**Beispiel 4**

- Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1. Zur Polymerisation wurden 3000 g Acrylsäure, 35,5 kg 2-Ethylhexylacrylat, 7,5 kg Methylacrylat, 4 kg N-tert.-Butylacrylamid und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) eingesetzt. Im weiteren Verlauf wurden die identischen  
5 Lösungsmittel- und Initiatormengen verwendet. Die Muster wurden mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

**Beispiel 5**

- 10 Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1. Zur Polymerisation wurden 3500 g Acrylsäure, 20,75 kg 2-Ethylhexylacrylat, 20,75 kg Butylacrylat, 5 kg Methylacrylat, und 30 kg Aceton/Isopropanol (97:3) eingesetzt. Im weiteren Verlauf wurden die identischen Lösungs-  
mittel- und Initiatormengen verwendet. Die Muster wurden mit Elektronenstrahlen einer  
Dosis von 50 kGy bestrahlt. Zur Analyse wurden die Testmethoden A, B und C durchge-  
15 führt.

**Beispiel 6 (Reckung der Acrylathotmelts, Muster A - L)**

Zur Erzeugung der Muster A - L wurde Beispiel 4 im Trocknungsextruder aufkonzentriert und durch eine Düse mit 300 µm (Muster A - F) und 780 µm Spaltbreite (G - L) auf einen  
20 silikonisierten Trennpapierträger mit 130 g/m<sup>2</sup> beschichtet

Die Bahngeschwindigkeit des Trägers betrug 80 m/min. Für die Muster A - C sowie G - I wurde der Trennpapierträger mit dem Haftklebefilm über eine Kühlwalze mit 25 °C geführt. Bei den Mustern D - F sowie J - L wurde diese Walze auf 90 °C hochgeheizt. Zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens wurden die Muster A, D, G und J sofort nach  
25 der Beschichtung im Inline-Prozess mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy und einer Beschleunigungsspannung von 230 kV ESH vernetzt. Die Muster B, E, H, und K wurden nach der Beschichtung für eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert und anschließend mit identischen Verfahrensparametern elektronenstrahlvernetzt. Die Muster  
C, F, I, und L wurden nach der Beschichtung für 48 Stunden bei Raumtemperatur gelagert und anschließend mit identischen Verfahrensparametern elektronenstrahlvernetzt.  
30 Zur Analyse wurden von allen Mustern die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

**Beispiel 7.(Muster 1#)**

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Haftklebemasse wurde Beispiel 1 einge-  
35 setzt. Die Beschichtung erfolgt durch eine 300 µm breite Düse mit 130 g/m<sup>2</sup> Masseauf-

trag, einer Chillrolltemperatur von 25 °C (Außentemperatur der Stahlwalze, auf der das Trägermaterial beschichtet wird) der und einer Bahngeschwindigkeit von 80 m/min. Es wurde mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 40 kGy vernetzt und zur Analyse die Testmethoden A, B, C, D und E durchgeführt.

5

**Beispiel 8 (Muster 2#)**

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Haftklebemasse wurde Beispiel 2 eingesetzt. Die Beschichtung erfolgt durch eine 300 µm breite Düse mit 130 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag, einer Chillrolltemperatur von 25 °C und einer Bahngeschwindigkeit von 80 m/min.

- 10 Es wurde mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy vernetzt und zur Analyse die Testmethoden A, B, C, D und E durchgeführt.

**Beispiel 9 (Muster 3#)**

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Haftklebemasse wurde Beispiel 3 eingesetzt. Die Beschichtung erfolgt durch eine 300 µm breite Düse mit 130 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag, einer Chillrolltemperatur von 25 °C und einer Bahngeschwindigkeit von 80 m/min. Es wurde mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 30 kGy vernetzt und zur Analyse die Testmethoden A, B, C, D und E durchgeführt.

- 20 **Beispiel 10 (Muster 5#)**

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Haftklebemasse wurde Beispiel 5 eingesetzt. Die Beschichtung erfolgt durch eine 300 µm breite Düse mit 130 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag, einer Chillrolltemperatur von 25 °C und einer Bahngeschwindigkeit von 80 m/min.

- 25 Es wurde mit Elektronenstrahlen einer Dosis von 50 kGy vernetzt und zur Analyse die Testmethoden A, B, C, D und E durchgeführt.

**Resultate**

- 30 Zur Untersuchung der Orientierung von Acrylathaftklebemassen und deren Vernetzbarkeit wurden zunächst verschiedene Acrylathaftklebemassen über freie radikalische Polymerisation hergestellt. Alle Klebemassen sind bezüglich Temperaturstabilität und Fließviskosität im Hotmelt-Prozess verarbeitbar. Die dargestellten Acrylathaftklebemassen wurden in Lösung polymerisiert und anschließend im Trocknungsextruder aufkon-

zentriert. Die Comonomerzusammensetzung der einzelnen Klebemassen ist in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Comonomerzusammensetzung der einzelnen Acrylathafklebemassen

Tabelle 1					
Beispiel	2-EHA	BA	MA	NTBAM	AS
1	95	0	0	0	5
2	90	0	0	0	10
3	73	0	20	0	7
4	71	0	15	8	6
5	41,5	41,5	10	0	7

- 5    2-EHA: 2-Ethylhexylacrylat  
 BA: Butylacrylat  
 MA: Methylacrylat  
 NTBAM: N-tert.-Butylacrylamid  
 AS: Acrylsäure

10

Das mittlere Molekulargewicht der Beispiele 1 - 5 betrug etwa 800.000 g/mol. Als Referenzmuster wurden die Beispiele 1 - 5 aus Lösung auf eine mit einem Vorstrich (Primer) versehende Polyesterfolie mit 130 g/m<sup>2</sup> aufgetragen, bei 120 °C getrocknet, mit Elektronenstrahlung gehärtet und anschließend klebtechnisch ausgeprüft. Zur Beurteilung der  
 15 Effizienz der Vernetzung wurde der Gelwert der Klebemassen gemessen. Der Gelwert gibt den unlöslichen Anteil der Haftklebemasse in Toluol wider. Ferner wurden die Sofortklebkräfte auf Stahl gemessen. Die Ergebnisse der Ausprüfungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

20    Tabelle 2: Klebtechnische Ausprüfung der Referenzmuster

Beispiel	Elektronenstrahl-Dosis [kGy]	Gelwert [%]	KK-Stahl [N/cm]
1	40	65	6,5
2	30	55	6,0
3	30	56	5,9
4	30	59	6,1
5	50	72	6,5

KK: Klebkraft auf Stahl

Die Gelwerte variieren – je nach Comonomerzusammensetzung und Dosis zwischen 55 und 72 %.

Durch den relativ hohen Anteil polarer Monomere sind die Klebemassen kohäsiv und

besitzen daher relativ geringe Sofortklebkräfte auf Stahl von etwa 6 - 6,5 N/cm. Messun-

5 gen in Quer- sowie Längsrichtung ergaben im Rahmen der Meßfehler nahezu die identi-  
schen Klebkräfte. Die Messung der Doppelbrechung zeigte keine Orientierung innerhalb  
der Klebemassen. Es wurden keine unterschiedlichen Polarisierbarkeiten in Längs- und  
Querrichtung festgestellt.

Zur Untersuchung des Orientierungseffektes wurden die Beispiele 1 - 5 im Trocknungs-

10 extruder zu 100%-Systemen aufkonzentriert und durch eine Düse mit unterschiedlicher  
Schlitzbreite beschichtet.

Zur Herstellung orientierter Acrylathotmelts wurde die Haftklebemasse durch den Fließ-  
vorgang innerhalb der Düse vororientiert. Anschließend wird der Klebefilm auf das Trä-  
germaterial mit einer bestimmten Schichtdicke übertragen. Zur Einstellung der Schicht-

15 dicke ist ein bestimmtes Reckverhältnis zwischen Düsenbreite und Schichtdicke erforder-  
lich. Dieser Effekt kann durch Erhöhung der Beschichtungsgeschwindigkeit (Bahnges-  
chwindigkeit des aufnehmenden Trägermaterials) verstärkt werden. Durch das Verhäl-  
tnis von Düsenpaltbreite und Schichtdicke der Klebemasse auf dem Trägermaterial kann

20 das Maß der Orientierung der Polymerketten frei variiert werden.

Zur experimentellen Bestätigung wurden die Klebemassen mit unterschiedlichen Reck-  
verhältnissen und weiteren Versuchsparametern beschichtet. Zur Minimierung der Rela-  
xationszeit wurden die Haftklebemasse nach der Beschichtung im Inline-Prozess mit

Elektronenstrahlen vernetzt. Die Relaxationszeiten lagen somit deutlich unterhalb 10 s.

25 Ergänzende Versuche haben gezeigt, daß nach 48 h noch Orientierungen nachweisbar  
sind. Diese Experimente wurden mit Beispiel 4 durchgeführt und das optimale Reckver-  
hältnis, die optimale Temperatur der Beschichtungswalze und der Zeitpunkt der Inline-  
Vernetzung ermittelt. Die Experimente sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Versuchspараметер zur Orientierung der Klebemasse 4

Muster	Reckverhältnis	Temperatur der Walze [°C]	Zeitpunkt der Vernetzung	Δn-Werte
A	1:2,3	25	2 s	$9,3 \cdot 10^{-5}$
B			1 h	$4,2 \cdot 10^{-5}$
C			48 h	$6,6 \cdot 10^{-6}$
D		90	2 s	$3,4 \cdot 10^{-5}$
E			1 h	$7,8 \cdot 10^{-6}$
F			48 h	-
G	1:6	25	2 s	$1,0 \cdot 10^{-4}$
H			1 h	$5,6 \cdot 10^{-5}$
I			48 h	$8,3 \cdot 10^{-6}$
J		90	2 s	$7,4 \cdot 10^{-5}$
K			1 h	$9,7 \cdot 10^{-6}$
L			48 h	-

Δn-Werte: Differenz der Brechungsindizes  $n_{MD}$  in Richtung der Verstreckung und  $n_{CD}$  senkrecht hierzu.

- 5 Das Reckverhältnis wurde durch Variation der Düsenbreite eingestellt. Der Masseauftrag blieb konstant bei 130 g/m<sup>2</sup>. Die Muster wurden jeweils mit einer Elektronenstrahl-Dosis von 30 kGy bestrahlt. Alle gereckten Muster sind alphabetisch aufgelistet.  
 Die Orientierung innerhalb der Acrylthaftklebemassen wurde durch Quantifizierung der Doppelbrechung bestimmt. Der Brechungsindex n eines Mediums ist gegeben über den Quotienten aus der Lichtgeschwindigkeit  $c_0$  im Vakuum und der Lichtgeschwindigkeit c in dem betrachteten Medium ( $n = c_0/c$ ), n ist eine Funktion der Wellenlänge des jeweiligen Lichts. Als Maß für die Orientierung der Haftklebemasse dient die Differenz Δn des in eine Vorzugsrichtung (Verstreckungsrichtung, machine direction MD) gemessenen Brechungsindex  $n_{MD}$  und des in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung (cross direction CD) gemessenen Brechungsindex  $n_{CD}$ , also  $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$ , dieser Wert ist durch die in Test B beschriebenen Messungen zugänglich.
- Alle Muster zeigten eine Orientierung der Polymerketten. Die ermittelten Δn-Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet, wobei die größte Orientierung für das Muster G gemessen wurde ( $\Delta n = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ). Für das weniger stark gereckte Muster A wurde ein Δn-Wert von  $9,3 \cdot 10^{-5}$  bestimmt.
- 10
- 15
- 20

Der entsprechende  $\Delta n$ -Wert ist abhängig von der Comonomerzusammensetzung und dem Verzweigungsgrad des Polymers. Für die hier dargestellten Polymere ist die Haftklebemasse erfahrungsgemäß orientiert, wenn der  $\Delta n$ -Wert  $> 1 \cdot 10^{-5}$  beträgt.

- Die Orientierung innerhalb der Acrylathaftklebemassen in dem oben angegebenen Grad  
 5 konnte somit durch die Doppelbrechungsmessung für die vermessenen Proben nachgewiesen werden.

Die Auswirkungen auf die klebtechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 4 dargestellt:

Tabelle 4			
Muster	Gelwert [%]	KK-Stahl MD [N/cm]	KK-Stahl CD [N/cm]
A	61	5,2	6,7
B	59	5,8	6,4
C	59	6,1	6,2
D	59	6,3	6,6
E	60	6,0	6,4
F	56	6,1	6,0
G	63	4,9	6,9
H	62	5,9	6,5
I	60	6,0	6,1
J	62	5,8	6,7
K	59	5,9	6,4
L	58	6,0	6,0

- 10 Masseauftrag 130 g/m<sup>2</sup>  
 KK: Klebkraft auf Stahl;  
 MD (maschine direction; Verstreckungsrichtung); CD (cross direction, Querrichtung)

- 15 Für die Muster A und G wurden bezugnehmend auf die Klebkräfte für MD (maschine direction; Verstreckungsrichtung (Längsrichtung, in der die Haftklebemasse gereckt wurde)) und für CD (cross direction, Querrichtung, senkrecht auf MD) nur relativ geringe Unterschiede in der Klebkraft gemessen, wobei für MD jeweils die niedrigen Werte gemessen wurden. Auch die Gelwerte nach der Elektronenstrahl-Vernetzung schwanken  
 20 relativ wenig mit dem Grad der Orientierung. Die stärksten Orientierungen wurden mit kurzer Relaxationszeit und kalter Beschichtungsrolle erzielt.

Um die universelle Übertragbarkeit zu gewährleisten, wurden weitere Acrylathotmelts mit unterschiedlichen Comonomerzusammensetzungen aus der Schmelze beschichtet.

- 25 Die Ergebnisse der klebtechnischen Ausprüfung sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Muster	Elektronenstrahl-Dosis [kGy]	Gelwert [%]	KK-Stahl MD [N/cm]	KK-Stahl CD [N/cm]	$\Delta n$ -Werte
1#	40	72	5,8	6,8	$1,5 \cdot 10^{-4}$
2#	30	62	5,7	6,4	$0,8 \cdot 10^{-4}$
3#	30	61	5,5	6,2	$1,2 \cdot 10^{-4}$
5#	50	75	5,9	6,7	$0,6 \cdot 10^{-4}$

Masseeauftrag 130 g/m<sup>2</sup>

KK: Klebkraft auf Stahl;

MD (maschine direction; Verstreckungsrichtung); CD (cross direction, Querrichtung)

5  $\Delta n$ -Werte: Differenz der Brechungsindizes  $n_{MD}$  in Verstreckungsrichtung und  $n_{CD}$  senkrecht hierzu.

- Die Ausprüfungen der gereckten Muster zeigen, daß generell Acrylathaftklebemassen mit 10 anisotropen Klebeigenschaften erzeugt werden können, indem die Haftklebemasse in einer Extrusionsdüse ausgeformt wird, bei der Beschichtung stark gereckt wird und dieser Zustand anschließend mit Elektronenbestrahlung „eingefroren“ wird. Die für Muster 1#, 2#, 3#, 5# ermittelten  $\Delta n$ -Werte liegen in etwa auf dem Niveau desjenigen von Muster G. Für die Muster 1#, 2#, 3# und 5# wurden nur relativ geringe Unterschiede in den Kleb-15 kräften für Längs- und Querrichtung gemessen. Wiederum werden in Verstreckungsrich-tung (MD) niedrigere Klebkräfte gemessen.  
 Dagegen zeigen Zug/Dehnmessungen einen deutlichen Einfluß der Orientierung auf die physikalischen Eigenschaften der Haftklebemassen. In Abbildung 1 sind die Zug/Dehn-Diagramme der Muster 1#, 2#, 3# und 5# dargestellt.
- 20 Die Muster 1#, 2#, 3# und 5# zeigen nach der Orientierung in Verstreckungsrichtung (MD) eine bedeutend geringere Dehnung. Die Spannung steigt bereits auf einer sehr kurzen Strecke schnell an und die Muster reißen. In der Querrichtung (CD) lassen sich Beispiele mit weit über 1000 % Dehnung weiter strecken und sind in dieser Richtung bedeutend weniger reißfest.
- 25 Für die klebtechnische Anwendung dieser orientierten Haftklebemassen ist der Rückschrumpf ein entscheidender Faktor. Orientierte Klebemassen besitzen die Ten-denz, sich nach der Streckung in eine vorgegebene Richtung durch das ‚Entropieelasti-sche Verhalten‘ in den Ausgangszustand zurückzubewegen. Zur analytischen Fassung 30 dieser Problematik wurde der Rückschrumpf der orientierten Muster bestimmt.

Die bei Raumtemperatur ermittelten Werte sind in Tabelle 6 aufgelistet:

Tabelle 6	
Muster	Rückschrumpf [%]
1#	91
2#	95
3#	93
5#	90

Masseauftrag 130 g/m<sup>2</sup>

- 5 Die Werte wurden jeweils nach 1 Woche Lagerung ermittelt. Weiterhin verdeutlicht der starke Rückschrumpf aller orientierten Muster das Bestreben der Haftklebemasse, wieder in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Durch die Elektronenstrahl-Vernetzung kann die Orientierung eingefroren werden. Die Muster 1#, 2#, 3# und 5# wurden in Tabelle 7 mit den dargestellten Elektronenstrahl-Dosen vernetzt, um dann nach 2-monatiger Lagerung wiederum den Rückschrumpf dieser Haftklebemassen zu ermitteln.
- 10

Tabelle 7		
Muster	Elektronenstrahl-Dosis [kGy]	Rückschrumpf [%]
1#	40	89
1#	0	-25
2#	30	94
2#	0	-5
3#	30	92
3#	0	0
5#	50	90
5#	0	-8

Masseauftrag 130 g/m<sup>2</sup>

- Tabelle 7 belegt, daß durch die Elektronenstrahl-Vernetzung die Orientierung eingefroren
- 15 werden und auch nach 2-monatiger Lagerung durch den Rückschrumpf für Produktanwendungen genutzt werden kann. Der Vergleich mit den jeweils unvernetzten Mustern verdeutlicht, daß die Haftklebemassen ohne Vernetzung relaxieren und somit der Rückschrumpf nicht mehr existent ist. Hier ist im Gegenteil bei einigen Proben sogar eine

geringfügige Ausdehnung der Proben während der Messung zu beobachten, welche auf die auf die aufgehängten Proben einwirkende Schwerkraft zurückzuführen ist.

Für Produktanwendungen lässt sich der Rückschrumpf noch durch Temperatureinwirkung beschleunigen. In Tabelle 8 wurde der Rückschrumpf der Muster in Abhängigkeit von der

- 5 Temperatur und der Zeit gemessen.

Tabelle 8		
Muster	Zeit [h]/Temperatur [°C]	Rückschrumpf [%]
1#	2/40	72
1#	2/60	78
2#	3/40	76
2#	3/60	81
3#	2/40	70
3#	3/60	82
5#	2/40	73
5#	2/60	80

Masseauftrag 130 g/m<sup>2</sup>

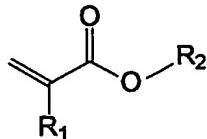
- Durch die Temperaturbehandlung wird der Rückschrumpf wesentlich beschleunigt. Die  
10 Muster erreichen bei einer Temperierung von 60 °C schon nach relativ kurzer Zeit (3 h) einen Rückschrumpf von über 80 % und damit nahezu einen Wert, der sonst erst bei Lagerung von mehreren Tagen erzielt wird. Dies kann bevorzugt bei spannungsfreien Verklebungen auf gewölbten Oberflächen genutzt werden.
- 15 Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse lassen sich neue Haftklebebandprodukte realisieren, die sich diese beschriebenen Effekt zunutze machen. Bei Verklebungen von Kabelbäumen im Motorraum treten z.T. sehr hohe Temperaturunterschiede auf. Daher werden bevorzugt Acrylathaftklebebänder für solche Anwendungen eingesetzt. Im Gegensatz zu einer handelsüblichen Acrylatklebemasse wird eine orientierte Klebemasse  
20 sich bei Erwärmung durch den beschriebenen und gemessenen Rückschrumpf zusammenziehen und somit einen festen Verbund aus den Kabeln und dem dämmenden Vlies bilden. Gegenüber den orientierten Naturkautschukklebemassen bleiben die Vorteile, wie z.B. höhere Temperaturbeständigkeit in einem großen Temperaturfenster sowie die bessere Alterungsbeständigkeit bestehen.

Weiterhin kann man sich den rückschrumpfenden Effekt bei Verklebungen von gewölbten Oberflächen zunutze machen. Durch Aufbringen eines Haftklebebandes auf eine gewölbte Oberfläche mit anschließender Erhitzung zieht sich das Haftklebeband zusammen und gleicht sich somit der Wölbung des Substrates an. Auf dieser Weise wird die  
5 Verklebung deutlich erleichtert und die Anzahl der Lufteinschlüsse zwischen Substrat und Klebeband deutlich verringert. Die Haftklebemasse kann die optimale Wirkung aufbringen. Dieser Effekt kann durch ein orientiertes Trägermaterial noch unterstützt werden. Nach der Applikation schrumpft unter Erhitzung sowohl das Trägermaterial und die orientierte Haftklebemasse, so daß die Verklebungen auf der Wölbung vollkommen spannungsfrei sind.  
10

Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen bieten ebenfalls einen weiten Bereich für Anwendungen, die Vorteile der geringen Dehnung in Längsrichtung sowie der Möglichkeit des Rückschrumpfes in einer vorteilhaften Weise ausnutzen.  
15 Auch die Eigenschaft der Vordehnung der Haftklebemassen läßt sich hervorragend nutzen. Ein weiteres beispielhaftes Einsatzgebiet für solche hochorientierten Acrylathaftklebemassen sind stripbare doppelseitige Verklebungen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Stripprodukten ist die orientierte Haftklebemasse bereits zu mehreren 100 %ten vorgedehnt, so daß zur Entfernung der doppelseitigen Verklebung die Acrylathaftklebe-  
20 masse in Verstreckungsrichtung (MD) nur noch um wenige Prozent gedehnt werden muß. In besonders bevorzugter Weise werden diese Produkte als Acrylathotmelts mit einer Schichtdicke von mehreren 100 µm hergestellt. In besonders bevorzugter Weise werden Reinacrylate eingesetzt. Gegenüber herkömmlichen Systemen (Mehrschichtaufbauten, SIS-Klebemassen) sind die orientierten Acrylatstrips transparent, alterungsstabil  
25 und kostengünstig in der Fertigung.

**Patentansprüche**

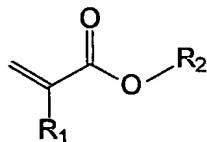
1. Haftklebemasse, erhältlich durch radikalische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5     • die Haftklebemasse zu mindestens Gew.-65 % auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert:



10

wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und der Rest  $\text{R}_2 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen.

- 15     • das mittlere Molekulargewicht der Haftklebemasse mindestens 650.000 beträgt,
- 15     • die auf einen Träger aufgetragene Haftklebemasse eine Vorzugsrichtung besitzt, wobei der in Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex  $n_{MD}$  größer ist als der in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex  $n_{CD}$ , und wobei die Differenz  $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$  mindestens  $1 \cdot 10^{-5}$  beträgt.
- 20     2. Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acrylisches Monomer zumindest eines aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel



25

wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und der Rest  $\text{R}_2$  gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 - 9 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.

3. Haftklebemasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere Vinylverbindungen zu einem Anteil von bis zu 35 Gew.-% eingesetzt werden, insbesondere eine oder mehrere Vinylverbindungen gewählt aus der folgenden Gruppe:  
Vinylester, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Nitrile ethylenisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe.
- 10 4. Haftklebemasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Harze oder andere Additive, wie Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel zugesetzt sind.
- 15 5. Haftklebemasse nach einem der oberen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Vernetzung der Polyacrylatmasse Vernetzer zugesetzt sind, insbesondere bi- oder multifunktionelle Acrylate und/oder Methacrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung orientierter Acrylathaftklebemassen, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
  - Polymerisation eines Gemisches enthaltend zumindest ein Monomer auf Vinyl-, Acryl- oder Methacrylbasis oder eine Kombination dieser Monomere, wobei das mittlere Molekulargewicht der entstehenden Polymere oberhalb von 650.000 liegt,
  - anschließender Extrusionsbeschichtung der Polymermasse,
  - anschließender Vernetzung der Polymermasse auf dem Träger durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen
- 25 7. Klebeband mit einer ein- oder beidseitig auf einem Träger aufgetragenen Acrylathaftklebemasse nach einem der vorangehenden Ansprüche.
- 30 7. Klebeband mit einer ein- oder beidseitig auf einem Träger aufgetragenen Acrylathaftklebemasse nach einem der vorangehenden Ansprüche.